

PATENT  
1131-0486P

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: CHIDA, Masahiro et al. Conf.:  
Appl. No.: NEW Group:  
Filed: July 24, 2003 Examiner:  
For: APPARATUS AND METHOD FOR EXTRACTING  
VOLATILE CONSTITUENTS

L E T T E R

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

July 24, 2003

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

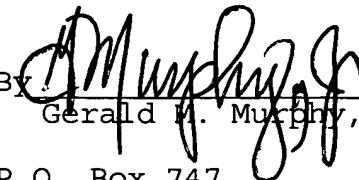
<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2001-030923	February 7, 2001

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

BY   
Gerald M. Murphy, Jr., #28,977

P.O. Box 747  
Falls Church, VA 22040-0747  
(703) 205-8000

GMM/ka  
1131-0486P

Attachment(s)

(Rev. 04/29/03)

日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE

CHIDA, Masahiro et al.  
July 24, 2003  
BSKB, LCP  
703-205-8000  
1131-0486P  
1 of 1

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office

出願年月日

Date of Application:

2001年 2月 7日

出願番号

Application Number:

特願2001-030923

[ST.10/C]:

[JP2001-030923]

出願人

Applicant(s):

日本たばこ産業株式会社

2003年 5月 9日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3034242

【書類名】 特許願

【整理番号】 J01-0001

【提出日】 平成13年 2月 7日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G11N 30/00

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市青葉区梅ヶ丘 6-2 日本たばこ産業株式会社 たばこ中央研究所内

【氏名】 千田 正浩

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市青葉区梅ヶ丘 6-2 日本たばこ産業株式会社 たばこ中央研究所内

【氏名】 曾根 幸夫

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市青葉区梅ヶ丘 6-2 日本たばこ産業株式会社 たばこ中央研究所内

【氏名】 米澤 太郎

【特許出願人】

【識別番号】 000004569

【氏名又は名称】 日本たばこ産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100090022

【弁理士】

【氏名又は名称】 長門 侃二

【電話番号】 03-3459-7521

【選任した代理人】

【識別番号】 100106378

【弁理士】

【氏名又は名称】 宮川 宏一

【電話番号】 03-3459-7521

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 007537

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 挥発性成分の抽出装置および抽出方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 挥発性成分を含む固体物からなる試料を収納する試料管と、この試料管に不活性ガスを充填するガス充填装置と、前記試料管を収容して該試料管に収納された前記試料を所定の温度に保つ恒温槽と、予め減圧された状態で前記試料管に選択的に接続されて該試料管に収納された前記試料から揮散した成分を捕集するキャニスタとを具備したことを特徴とする揮発性成分の抽出装置。

【請求項2】 前記ガス充填装置は、前記試料管内の雰囲気を不活性ガスにて置換するものであって、前記キャニスタは予め略 $1 \times 10^2$ Paに減圧されており、前記試料管に選択的に接続されて前記試料から揮散した成分を負圧吸引して捕集するものである請求項1に記載の揮発性成分の抽出装置。

【請求項3】 挥発性成分を含む固体物からなる試料を収納した試料管に不活性ガスを充填して前記試料を所定の温度に保ち、その後、予め減圧されたキャニスタを前記試料管に接続して前記試料から揮散する成分を捕集することを特徴とする揮発性成分の抽出方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、例えば葉たばこの香りを分析するべく、葉たばこ等から揮散する成分を抽出するに好適な固体物からの揮発性成分の抽出装置および抽出方法に関する。

【0002】

【関連する背景技術】

例えば葉たばこの香りの分析は、葉たばこ（ラミナや刻み）から揮散する成分を捕集し、捕集した揮発性成分を分析することにより行われる。また小麦粉等に異臭がある場合には、小麦粉等から揮散する成分を捕集し、その成分を分析して行われる。

【0003】

ちなみにこのような固体物からの揮発性成分の捕集は、従来一般的には、例えば図5に示すように葉たばこ等の試料Sを試験管等の密封容器1に収納してヒータ2により加熱し、これによって上記試料Sから揮散して密封容器1の上部空間に溜まる成分Gを捕集したり（スタティック法；ヘッドスペース法）、或いは図6に示すように密閉容器3に収納した試料Sをヒータ4により加熱し、試料Sから揮散した成分Gを捕集管5との間で連続的に還流させながら、捕集管5に設けた捕集剤6にて捕集する（ダイナミック法）ことにより行われる。

## 【0004】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら上述した如くして試料Sから揮散した成分Gを捕集する場合、試料Sの加熱条件によっては、その成分量（成分比率）が変化することがある。例えば加熱に伴って試料Sが含有する各種成分が熱分解して二次生成物が生じる虞がある。また試料Sから揮散する成分Gは、揮発性の高いものから低いものまで様々であり、例えば密封容器1内で遅早く揮散した揮発性の高い成分Gによる圧力（内部圧力）によって揮発性の低い成分Gの揮散が妨げられ、その捕集が困難となる虞もある。これ故、揮発性の異なる種々の揮発性成分をそれぞれ確実に捕集して、その成分分析を正確に行うことが困難である等の問題がある。

## 【0005】

本発明はこのような事情を考慮してなされたもので、その目的は、葉たばこや小麦粉等の各種固体物からなる試料に含まれる揮発性の成分を確実に捕集して、例えば大気濃縮分析法による成分分析に供することのできる揮発性成分の抽出装置および抽出方法を提供することにある。

## 【0006】

## 【課題を解決するための手段】

上述した目的を達成するべく本発明は、揮発性成分を含む固体物からなる試料を不活性ガスと共に密封した試料管（密封缶）に収納し、予め減圧したキャニスターを上記試料管に選択的に接続することで一気に減圧されて試料から揮散していく成分を前記キャニスター内に捕集することで、前記試料を加熱することなくその揮発性成分を抽出するようにしたことを特徴としている。

## 【0007】

そこで本発明に係る揮発性成分の抽出装置は、揮発性成分を含む試料を収納する試料管と、上記試料を収納した試料管に不活性ガスを充填するガス充填装置と、前記試料管を収容して該試料管に収納された試料を所定の温度（熱分解が生じることのない温度、例えば常温）に保つ恒温槽と、予め減圧された捕集容器をなし前記試料管に選択的に接続されて該試料管に収納された試料から揮散した成分を捕集するキャニスタとを備えることを特徴としている。

## 【0008】

好ましくは前記ガス充填装置は、前記試料管に不活性ガスを充填して前記試料を収納した試料管内の雰囲気を置換するものである。また前記キャニスタは、予め略 $1 \times 10^2$ Paに減圧されており、前記試料管に選択的に接続されて前記試料から減圧下で揮散した成分を負圧吸引して捕集するものからなる。

また本発明に係る揮発性成分の抽出方法は、揮発性成分を含む試料を試料管に収納した後、該試料を収納した試料管に不活性ガスを充填して所定の温度（熱分解が生じることのない温度、例えば常温）に保ち、その後、予め減圧されたキャニスタを前記試料管に選択的に接続して前記試料から減圧下で揮散する成分を前記不活性ガスと共に該キャニスタ内に一気に捕集することを特徴としている。

## 【0009】

## 【発明の実施の形態】

以下、図面を参照して本発明の一実施形態に係る揮発性成分の抽出装置および抽出方法について、葉たばこからの揮発性成分の抽出を例に説明する。

図1はこの実施形態に係る揮発性成分の抽出装置の概略構成図で、10は葉たばこ等の揮発性成分を含有する固形物からなる試料Sを収納する試料管、12は上記試料管10を収容して該試料管10に収納された試料Sを所定の温度に保つ恒温槽である。しかして前記試料管10には、ガス導入バルブ14を介してキャリアガスボンベ（バッグ）16が接続され、このキャリアガスボンベ（バッグ）16から前記試料管10に対してHeやN<sub>2</sub>等の不活性ガスが導入されるようになっている。尚、キャリアガスボンベ（バッグ）16から前記試料管10に導入される不活性ガスの量は、図示しないフローメータ（流量計）により監視されてい

る。そして前記ガス導入バルブ14の開閉制御の下で前記試料Sを収納した試料管10内を不活性ガス(HeやN<sub>2</sub>等)にて満たすことで該試料管10内の雰囲気を不活性ガスにて置換し、且つ該試料管10内の圧力を任意に設定する役割を担う。

## 【0010】

一方、前記試料管10には、捕集バルブ18を介して球形の捕集容器をなすキャニスタ20が選択的に接続される。このキャニスタ20は、予め略 $1 \times 10^2$ Pa(1/1000気圧)に減圧された、例えば6リットル程度の容量を持つものからなる。ちなみにこのキャニスタ20の内部は予め不活性化処理されている。そして上記の如く減圧されたキャニスタ20を試料管10に接続し、前記捕集バルブ18を開けることで、試料管10内が急激に減圧されて前記試料Sの揮発性の成分Gが一気に揮散してキャニスタ20内に負圧吸引され、不活性ガスと共にキャニスタ20内に捕集される。

## 【0011】

このようにして前記試料管10に選択的に接続されて前記試料Sから揮散した成分Gを捕集したキャニスタ20は、その口部を密閉した後、試料管10から取り外される。そしてこのキャニスタ20をガスクロマトグラフィからなる大気濃縮分析装置に装着することで、該キャニスタ20に捕集した揮発性成分Gの分析処理が実行される。

## 【0012】

かくしてこのようにして試料Sから揮散する成分Gをキャニスタ20に捕集する揮発性成分の抽出装置および抽出方法によれば、試料管10に収納した試料Sを加熱する事がないので、試料Sが含有する揮発性成分が熱分解して二次生成物が生じることがない。しかも試料管10内を不活性ガスにて満たしているので、従来のように試料Sから揮散した成分Gが密閉系をなす容器中に残存する大気中の成分と結合することがない。

## 【0013】

また不活性ガスを充填した試料管10内を一定圧に保ち、この状態で該試料管10に予め減圧されたキャニスタ20に選択的に接続して試料管10内の圧力を

急激に下げるるので、試料Sが含有する各種の揮発性の成分Gを一気に揮散させてキャニスタ20内に取り込む（捕集する）ことができる。この結果、従来のヘッドスペース法による分析処理において問題となる捕集条件において、捕集される成分のバランスが崩れる等の不具合を効果的に防ぐことが可能となる。更に試料管10とキャニスタ20との間の差圧を制御することにより、試料Sが含有する各種揮発性成分の内、検出目的とする成分をその揮発性の度合いに拘わることなく、揮発性の高いものから低いものまでをそれぞれ確実に捕集することが可能となる。

## 【0014】

また従来のダイナミック法にみられるように捕集剤を用いることがないので、捕集剤の種別による成分選択性に影響が及ぶこともない等の効果もある。更には前述したように試料管10内を不活性ガスにて満たしているので、試料Sから揮散したガス成分Gが密閉系をなす容器中に残存する大気中の成分と結合することがなく、従って試料Sから揮散した各種の成分Gをそれぞれ確実に捕集することができる。

## 【0015】

ちなみに図2(a)は本発明に係る揮発性成分の抽出方法により捕集された葉たばこからの揮発性成分のガスクロマトグラフィによる分析結果を示している。この分析は、容積20mLの容器（試料管10）に試料Sとして葉たばこ（黄色種）を2mg精粹し、更にこの容器に標準物質として100ppmのイソアミル・アルコール(isoamylalcohol)を20μL濾紙に含浸させたものを同梱して測定試料とした。そして上記試料を40°Cで10分間保持し、略 $1 \times 10^2$ Pa(1/1000気圧)に減圧したキャニスタ20を用いて上記試料Sから揮散したガス成分を1000mL捕集した。そしてキャニスタ20に捕集したガス成分をガスクロマトグラフィ装置を用いて分析した。

## 【0016】

また図2(b)は、上述した測定試料から従来のスタティック法により捕集した揮発性成分の分析結果を示している。尚、ガスクロマトグラフィ分析は、ヒューレットパッカード社製のHP6890(製品名)のガスクロマトグラフィ分析装

置を用い、キャリアガスとしてHeを導入しながら（コンスタントフローモード）、オープン条件を40°C（3分間）～10°C／分～240°C（5分間）として行った。これらの分析結果から、従来のスタティック法により葉たばこの揮発性成分を捕集した場合には、その分析結果に加熱により生じた熱分解成分が混在することが認められる。これに対して本発明に係る揮発性成分の抽出方法によれば、熱分解の影響を受けることなく、その揮発性成分を高揮発性のものから低揮発性のものに亘って数多く検出可能であることが明らかとなった。

## 【0017】

また図3(a)は、容積20mLの容器（試料管10）に濾紙（ADVANTEC 5C；製品名）を2mg精秤し、この濾紙に標準物質として炭化水素混合物（炭素数；C8～C15）を20μLに含浸させて測定試料とし、これを本発明に係る揮発性成分の抽出方法により捕集してガスクロマトグラフィ分析した結果である。この図3(a)においては、測定試料の揮発性成分（炭化水素混合物）を抽出するに際して、上記測定試料を40°Cに保ったとき、60°Cで10分保温したとき、更に80°Cで10分保温したときにそれぞれ捕集される揮発性成分を対比して示している。

## 【0018】

これに対して図3(b)は、上記測定試料を70°C、80°C、100°Cの各保温条件でそれぞれ30分加熱して従来のヘッドスペース法にてその成分をそれぞれ捕集したときの分析結果を示している。尚、ガスクロマトグラフィ分析は、ヒューレットパッカード社製のHP6890（製品名）のガスクロマトグラフィ分析装置を用い、キャリアガスとしてHeを導入しながら（コンスタントフローモード）、オープン条件を40°C（3分間）～10°C／分～240°C（5分間）として行った。

## 【0019】

これらの図3(a)(b)にそれぞれ示され分析結果を対比すれば明らかなように、本発明に係る揮発性成分の抽出方法によれば、測定試料を加熱してもその成分量の変化が少なく、従って加熱温度の影響を受け難いことが分かる。しかも熱分解しない成分については、加熱温度の影響を受けることがないことも確認できた

## 【0020】

また図4は、容積20mLの容器（試料管10）に試料Sとして含水率が13.8%および14.5%の葉たばこ（黄色種）をそれぞれ2mg精秤し、更にこの容器に標準物質としてC10（0.2%のn-ドデカノール；dodecanol）を5μL濾紙に含浸させたものを同梱してそれぞれ測定試料とした。そして本発明に係る揮発性成分の抽出方法により、上記測定試料を40℃で10分間保持し、略 $1 \times 10^2$ Pa（1/1000気圧）に減圧したキャニスタ20を用いて上記試料Sから揮散した成分を1000mL捕集し、ガスクロマトグラフィ装置を用いて分析した結果を示している。

## 【0021】

この図4に含水率の異なる測定試料の分析結果を対比して示すように、本発明に係る揮発性成分の抽出方法によれば、試料の含水率の影響を殆ど受けることなく、その揮発性成分を確実に抽出し得ることが裏付けられた。特に試料に含まれる水分は、減圧によりその全てが一気に抽出されるので、試料に含まれる揮発性成分の捕集に殆ど影響しないことが確認できた。

## 【0022】

尚、本発明は上述した実施形態に限定されるものではない。実験例においては測定試料を40℃に保温してその揮発性成分の捕集を行ったが、要は熱分解に伴う二次生成物が生じない範囲で測定試料を加熱しながら、その揮発性成分の捕集を行うようにしても良い。また測定試料を常温に保ったまま該測定試料からの揮発性成分を捕集しても同様な効果が期待できる。

## 【0023】

またここでは、キャニスタ20を予め略 $1 \times 10^2$ Pa（1/1000気圧）に減圧して試料管10に接続するようにしたが、更に大きく減圧しておくことも可能であり、また逆に試料の種別によってはキャニスタ20の減圧の度合いを、例えば略10Pa（1/100気圧）程度と低くしておくことも可能である。またキャニスタ20の大きさも特に限定されず、例えばTO-14, TO-15として規定される分析法で用いられるキャニスタを適宜用いることができる。

## 【0024】

更にここでは葉たばこからの揮発性成分の捕集を例に説明したが、小麦粉や菓子等の固形物からの異臭成分を分析する場合や、壁紙に含まれるホルムアルデヒドを分析する場合にも同様に適用することができる。要は、本発明は揮発性成分を含む各種固形物から揮散する成分を捕集してその分析を行うに最適なものであり、その要旨を逸脱しない範囲で種々変形して実施することができる。

## 【0025】

## 【発明の効果】

以上説明したように本発明によれば、揮発性成分を含む試料を不活性ガスと共に試料管に収納し、予め減圧したキャニスタを上記試料管に選択的に接続することで前記試料管内を急激に減圧して前記試料からの揮発性成分の揮散を一気に促し、これによって前記試料から揮散した成分をキャニスタに捕集するので、加熱に伴う熱分解等の悪影響を受けることなく、揮発性の高い成分から揮発性の低い成分までをそれぞれ確実に捕集することができる。更には試料の含水率に拘わることなく、簡易にして効果的に試料に含まれる各種揮発性成分を確実に捕集し、その分析に供することができる等の実用上多大なる効果が奏せられる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

本発明の一実施形態に係る揮発性成分の抽出装置とその抽出方法を説明するための概略構成図。

## 【図2】

本発明に係る抽出方法にて葉たばこから捕集した揮発性成分の分析結果と、従来のスタティック法にて葉たばこから捕集した揮発性成分の分析結果とを対比して示す図。

## 【図3】

本発明に係る抽出方法にて炭化水素混合物から捕集した揮発性成分の分析結果と、従来のスタティック法にて炭化水素混合物から捕集した揮発性成分の分析結果とを対比して示す図。

## 【図4】

本発明に係る抽出方法にて含水率の異なる葉たばこからそれぞれ捕集した揮発性成分の分析結果を対比して示す図。

【図5】

従来のスタティック法による揮発性成分の捕集法を示す図。

【図6】

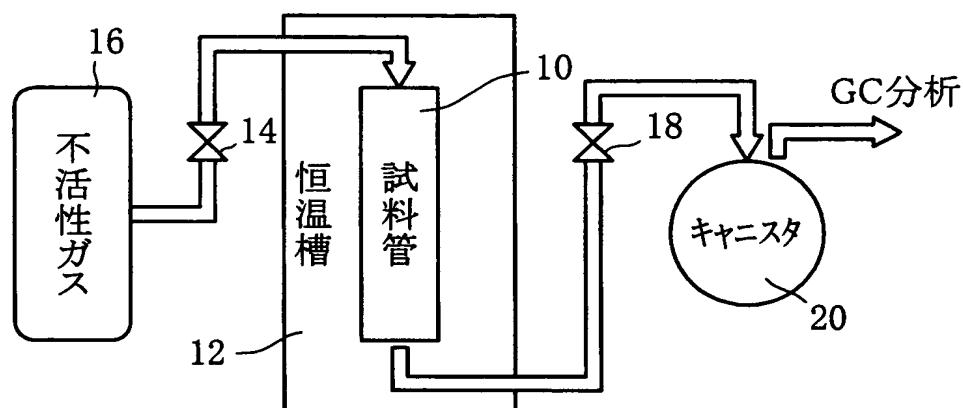
従来のダイナミック法による揮発性成分の捕集法を示す図。

【符号の説明】

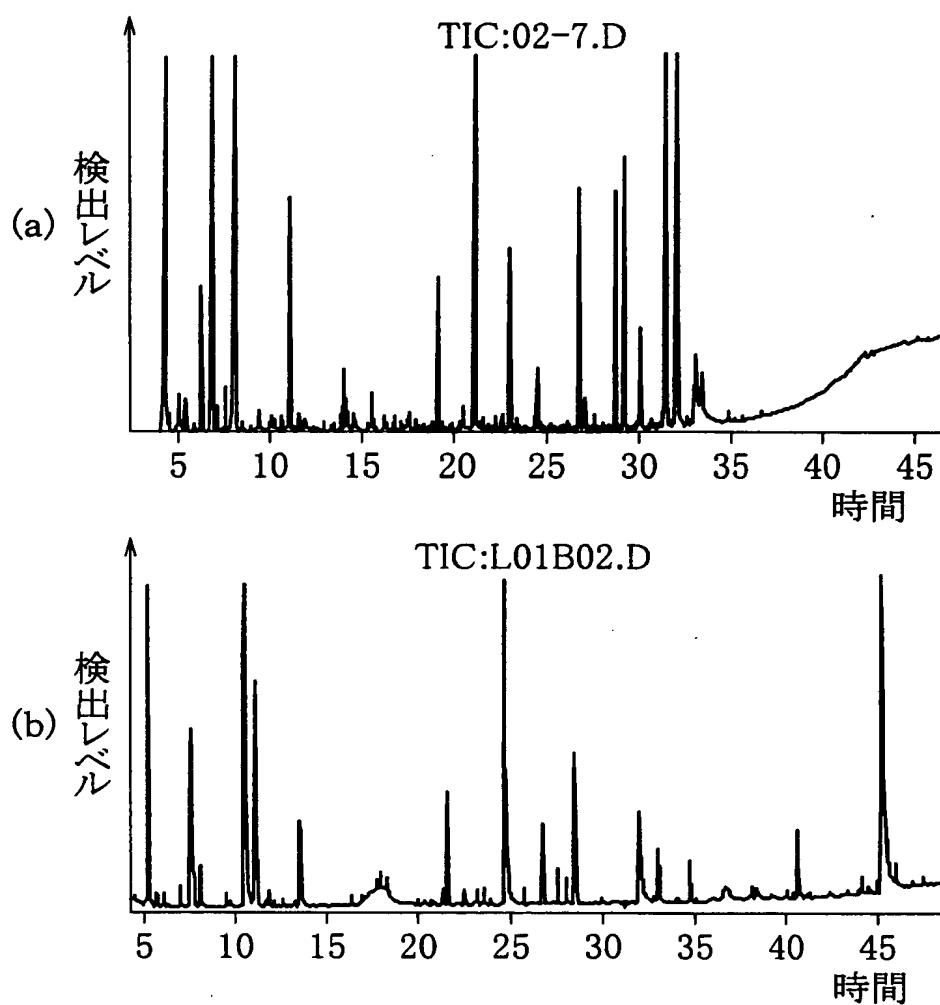
- 10 試料管
- 12 恒温槽
- 14 ガス導入バルブ
- 16 キャリアガスボンベ
- 18 捕集バルブ
- 20 キャニスター

【書類名】 図面

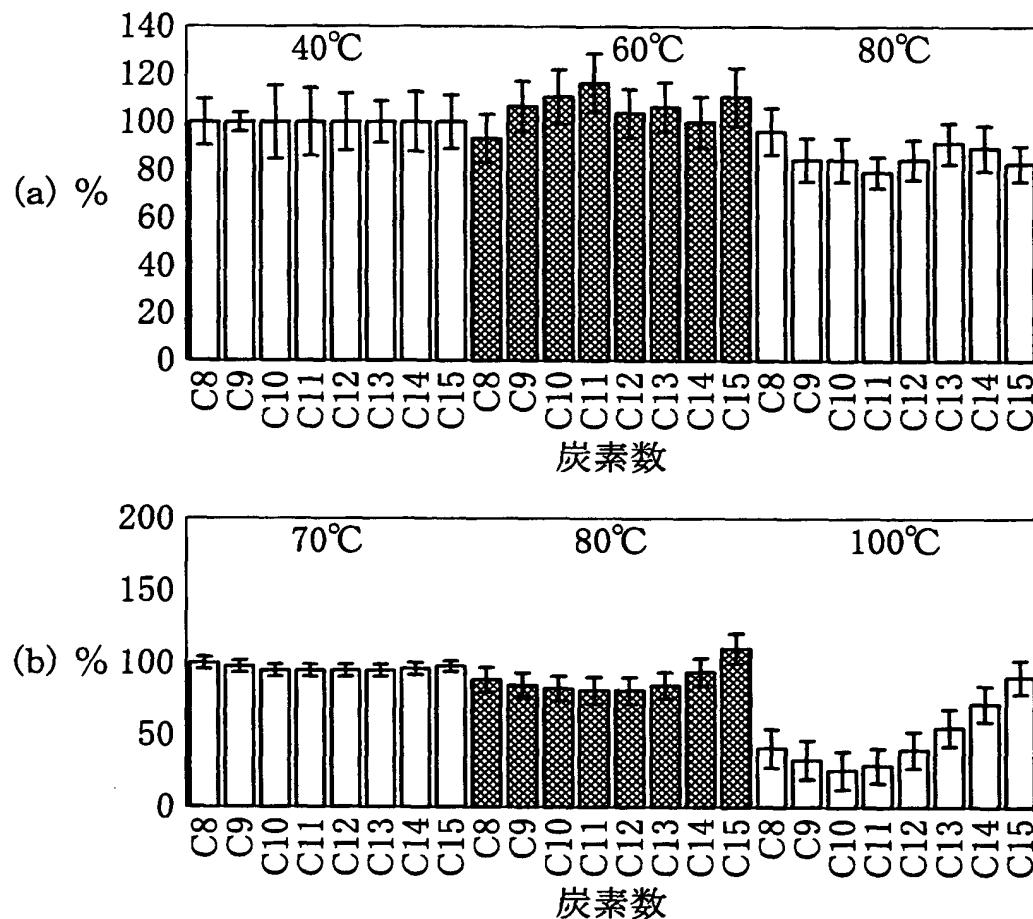
【図1】



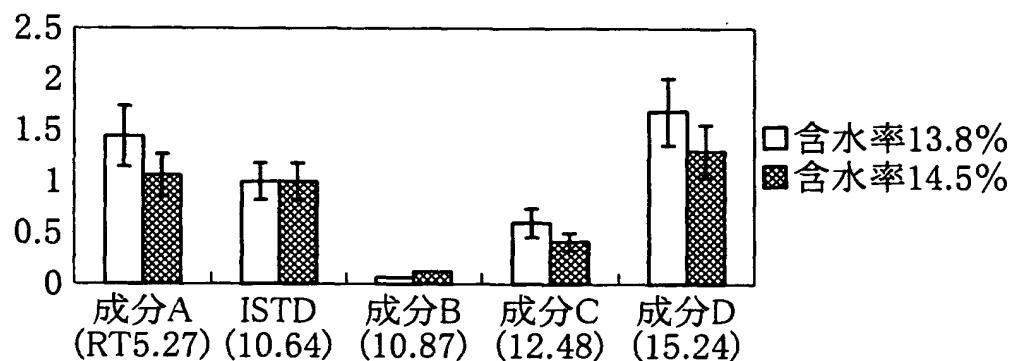
【図2】



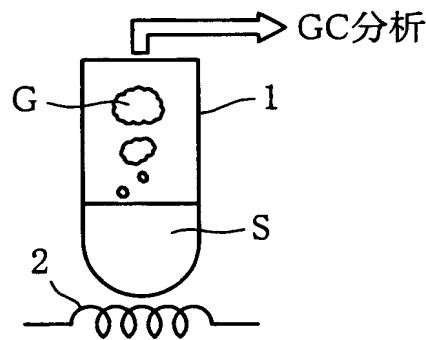
【図3】



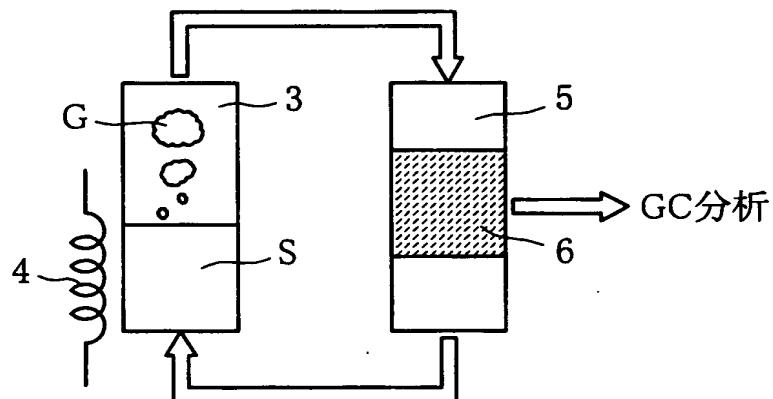
【図4】



【図5】



【図6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 葉たばこ等の固体物に含まれる揮発性成分を確実に捕集することできる揮発性成分の抽出方法を提供する。

【解決手段】 挥発性成分を含む固体物からなる試料を収納する試料管10と、この試料管に不活性ガスを充填するガス充填装置16と、前記試料管を収容して該試料管に収納された前記試料を所定の温度に保つ恒温槽12と、予め減圧された状態で前記試料管に選択的に接続されるキャニスタ20とを備える。そして試料Sを収納した試料管に不活性ガスを充填して試料を所定の温度に保ち、その後、予め減圧されたキャニスタを試料管に接続して前記試料から揮散した成分を捕集する。

【選択図】 図1

出願人履歴情報

識別番号 [000004569]

1. 変更年月日 1995年 5月16日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都港区虎ノ門二丁目2番1号

氏 名 日本たばこ産業株式会社